

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128406

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

THE INFORMATION CONTAINED IN THIS DOCUMENT IS UNPUBLISHED AND OWNED BY THE COMPANY OR ITS SUBSIDIARIES. IT IS PROTECTED BY LAW, INCLUDING THE PATENT ACT AND TRADE SECRET LAW.

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

C30B 29/66

(21)Application number : 2002-223350

(71)Applicant : MITRE CORP

(22)Date of filing : 31.07.2002

(72)Inventor : SCHLEIER-SMITH MONIKA
H
ELLENBOGEN JAMES C

(30)Priority

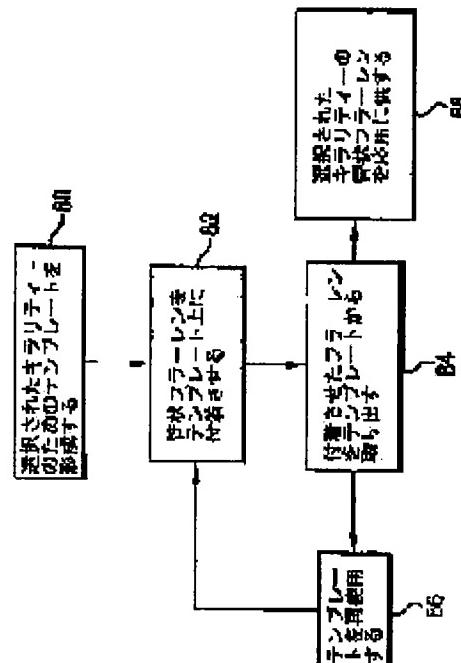
Priority number : 2001 922634 Priority date : 07.08.2001 Priority country : US

(54) METHOD FOR BULK SEPARATION OF SINGLE-WALLED TUBULAR FULLERENES BASED ON CHIRALITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for bulk separation of single-walled tubular fullerenes (100) based on chirality.

SOLUTION: The first step in this method is the formation of a template (40) on a crystalline substrate (30). The template (40) has a plurality of openings (32) which are oriented so as to adsorb a respective plurality of single-walled fullerenes (100) having a tubular contour and a selected chirality easily in terms of energy. The template (40) is exposed to a suspension (16) of single-walled tubular fullerenes (100) having random chiralities for adsorption of single-walled tubular fullerenes (100) having the selected chirality into the openings (32) of the template (40). The template (40) is removed from the suspension (16) and the adsorbed single-walled tubular fullerenes (100) having the selected chirality are removed from the template (40). The template (40) is reused to adsorb further tubular fullerenes (100) having the selected chirality in the suspension (16) of tubular fullerenes (100) having random chiralities.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-128406

(P2003-128406A)

(43)公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51)Int.Cl.⁷

C 01 B 31/02
C 30 B 29/66

識別記号

101

F I

C 01 B 31/02
C 30 B 29/66

テ-マコード*(参考)

101 F 4G077
4G146

審査請求 未請求 請求項の数22 O.L 外国語出願 (全39頁)

(21)出願番号

特願2002-223350(P2002-223350)

(22)出願日

平成14年7月31日(2002.7.31)

(31)優先権主張番号 09/922,634

(32)優先日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 502277614

ザ ミトレ コーポレーション

The Mitre Corporation

アメリカ合衆国、ヴァージニア 22102
-7500、マクリーン、コルシャイア
ドライブ 7515番地

(74)代理人 100074930

弁理士 山本 恵一

最終頁に続く

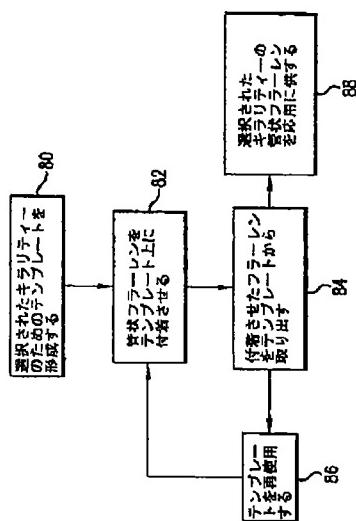
(54)【発明の名称】 キラリティーに基づく単壁管状フラーレンのバルク分離方法

(57)【要約】

【課題】 キラリティーに基づく単壁管状フラーレン

(100)のバルク分離方法を提供すること。

【解決手段】 この方法の第1の段階は、結晶性基板(30)上にテンプレート(40)を形成する段階である。テンプレート(40)は、管状の輪郭および選択されたキラリティーを有する複数のそれぞれの単壁フラーレン(100)をエネルギー学的に容易に吸着させるように配向された複数の開口(32)を有する。次に、テンプレート(40)を、ランダムなキラリティーの単壁管状フラーレン(100)の懸濁液(16)に暴露して、選択されたキラリティーの単壁管状フラーレン(100)をテンプレート(40)の開口(32)の中に吸着させる。次いで、テンプレート(40)を懸濁液(16)から取り出し、選択されたキラリティーの吸着させた単壁管状フラーレン(100)をテンプレート(40)から取り出す。次いで、テンプレート(40)を再使用して、ランダムなキラリティーの管状フラーレン(100)の懸濁液(16)のうち、選択されたキラリティーの管状フラーレン(100)を吸着させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 キラリティーに基づく単壁管状フラーレンのバルク分離方法であって、

a. 管状の輪郭および選択されたキラリティーを有する複数のそれぞれの単壁フラーレンをエネルギー学的に容易に吸着するように配向された複数の開口を有するテンプレートを結晶性基板上に形成する段階と、

b. 前記テンプレートを、ランダムなキラリティーの単壁管状フラーレンの懸濁液に暴露して、前記選択されたキラリティーの単壁管状フラーレンを前記テンプレートの前記開口の中に吸着させる段階と、

c. 前記懸濁液から前記テンプレートを取り出す段階と、

d. 前記選択されたキラリティーの前記吸着させた単壁管状フラーレンを前記テンプレートから取り出す段階を含む方法。

【請求項2】 テンプレートを形成する前記段階が、

a. 所定の格子構造を有する前記結晶性基板を用意する段階と、

b. 前記選択されたキラリティーの複数の単壁管状フラーレンを前記基板上に付着させる段階を含み、付着させた前記単壁管状フラーレンの格子構造が、前記結晶性基板の前記所定の格子構造と整列した関係にあり、さらに、

c. それぞれの前記単壁管状フラーレンの周囲の前記結晶性基板の領域を、前記選択されたキラリティーの前記単壁管状フラーレンに対する親和力よりも前記結晶性基板に対する親和力のほうが大きい組成物でコーティングする段階と、

d. 段階cの前記組成物を乱すことなく、前記単壁管状フラーレンを前記基板から取り出す段階を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 結晶性基板を用意する前記段階が、グラファイトから形成された基板を用意する段階を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記コーティングする段階が、前記選択されたキラリティーの前記付着させた複数の単壁管状フラーレンの周囲の前記基板上に、ヌクレオチド塩基分子の単分子層を付着させる段階を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項5】 複数の単壁管状フラーレンを付着させる前記段階が、複数の単壁カーボン・ナノチューブを付着させる段階を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項6】 複数の単壁カーボン・ナノチューブを付着させる前記段階が、単壁カーボン・ナノチューブを官能基化してその溶解性を向上させる段階を含む、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 前記単壁カーボン・ナノチューブを官能基化する前記段階が、前記単壁カーボン・ナノチューブを末端官能基化する段階を含む、請求項6に記載の方法。

法。

【請求項8】 前記吸着させた単壁管状フラーレンを取り出す前記段階が、コーティングされた前記結晶性基板を溶媒溶液に暴露する段階を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項9】 前記吸着させた単壁管状フラーレンを溶媒溶液中で取り出す前記段階が、エーテル、ジクロロメタン、およびトリクロロメタンから成るグループから選択された有機溶媒を用意する段階を含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】 前記コーティングする段階が、アデニン、グアニン、チミン、ウラシルまたはキサンチンから成るグループから選択された組成物を前記結晶性基板上に付着させる段階を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項11】 複数の単壁管状フラーレンを付着させる前記段階が、前記単壁管状フラーレンを電着させる段階を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項12】 前記吸着させた単壁管状フラーレンを取り出す前記段階が、

前記テンプレートを溶媒溶液に暴露して、吸着させた前記単壁管状フラーレンを前記テンプレートから取り出す段階と、

前記選択されたキラリティーの前記単壁管状フラーレンを前記溶媒溶液から回収する段階を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 前記テンプレートを暴露する前記段階が、複数の単壁カーボン・ナノチューブから成る懸濁液を用意する段階を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項14】 前記テンプレートを暴露する前記段階が、前記テンプレート上に前記単壁カーボン・ナノチューブを電着させる段階を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 段階bからdを選択された回数だけ繰り返して、所定の量の前記選択されたキラリティーの単壁管状フラーレンを蓄積する段階をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項16】 キラリティーに基づく単壁管状フラーレンのバルク分離方法であって、

a. 所定の格子構造を有する結晶性基板を用意する段階と、

b. 選択されたキラリティーの複数の単壁管状フラーレンを前記基板上に付着させる段階を含み、前記付着させた単壁管状フラーレンの格子構造が、前記結晶性基板の前記所定の格子構造と整列した関係にあり、さらに、

c. 前記結晶性基板上の前記選択されたキラリティーのそれぞれの前記単壁管状フラーレンの周囲に分子層を付着させる段階と、

d. 前記分子層を実質的に乱すことなく前記結晶性基板から前記単壁管状フラーレンを取り出してテンプレートを形成する段階と、

e. 前記テンプレートを、ランダムなキラリティーの単壁管状フラーレンの懸濁液に暴露して、前記選択されたキラリティーの単壁管状フラーレンを前記テンプレート上に吸着させる段階と、

f. 前記懸濁液から前記テンプレートを取り出す段階と、

g. 前記テンプレートを溶媒溶液に暴露して、吸着させた前記単壁管状フラーレンを前記テンプレートから取り出す段階と、

h. 前記選択されたキラリティーの前記単壁管状フラーレンを前記溶媒溶液から回収する段階を含む方法。 10

【請求項17】 前記テンプレートを再使用して、段階eからhを選択された回数だけ繰り返し、所定の量の前記選択されたキラリティーの単壁管状フラーレンを蓄積する段階をさらに含む、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 結晶性基板を用意する前記段階が、高度に配向したバイロリティック・グラファイトから形成された基板を用意する段階を含む、請求項16に記載の方法。

【請求項19】 分子層を付着させる前記段階が、アデニン、グアニン、チミン、ウラシルまたはキサンチンから成るグループから選択された組成物を前記結晶性基板上に付着させる段階を含む、請求項16に記載の方法。

【請求項20】 前記テンプレートを溶媒溶液に暴露する前記段階が、エーテル、ジクロロメタン、およびトリクロロメタンから成るグループから選択された有機溶媒を使用する段階を含む、請求項16に記載の方法。

【請求項21】 キラリティーに基づく単壁管状カーボン・ナノチューブのバルク分離方法であって、

a. 選択されたキラリティーを有する複数のそれぞれの単壁カーボン・ナノチューブをエネルギー学的に容易に吸着するように配向された複数の開口を有するテンプレートを、高度に配向したバイロリティック・グラファイト基板上に形成する段階と、

b. 前記テンプレートを、ランダムなキラリティーの単壁管状カーボン・ナノチューブの懸濁液に暴露して、前記選択されたキラリティーの単壁管状カーボン・ナノチューブを前記テンプレートの前記開口の中に吸着させる段階と、

c. 前記懸濁液から前記テンプレートを取り出す段階と、

d. 吸着させた前記選択されたキラリティーの前記単壁管状カーボン・ナノチューブを前記テンプレートから取り出す段階を含む方法。 40

【請求項22】 テンプレートを形成する前記段階が、

a. 前記高度に配向したバイロリティック・グラファイト基板を用意する段階と、

b. 前記選択されたキラリティーの複数の単壁管状カーボン・ナノチューブを、前記高度に配向したバイロリティック・グラファイト基板上に付着させる段階を含み、

前記付着させた単壁管状カーボン・ナノチューブの格子構造が、前記高度に配向したバイロリティック・グラファイト基板の前記所定の格子構造と整列した関係にあり、さらに、

c. それぞれの前記単壁管状カーボン・ナノチューブの周囲の前記高度に配向したバイロリティック・グラファイト基板の領域を、前記選択されたキラリティーの前記単壁管状カーボン・ナノチューブに対する親和力よりも前記高度に配向したバイロリティック・グラファイト基板に対する親和力のほうが大きい組成物でコーティングする段階と、

d. 前記高度に配向したバイロリティック・グラファイト基板から前記単壁管状カーボン・ナノチューブを取り出す段階を含む、請求項21に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、キラリティー(chirality)に基づく単壁管状フラーレン(fullerenes)のバルク分離方法を対象とする。詳細には本発明は、所定のキラリティーの単壁管状フラーレンを吸着するテンプレートを利用した、単壁管状フラーレンのバルク分離方法を対象とする。より詳細には本発明は、自体と同様の格子構造を有する平面格子構造上で管状フラーレンが、そのキラリティーによって異なる角方位に自己配向する現象を利用した、バルク分離方法を対象とする。

【0002】

【従来の技術】 管状フラーレン、特にカーボン・ナノチューブは、ナノスケールの電子回路および機械装置の構築に使用されるそのユニークな電気的および機械的特性のために大きな関心を集めている。カーボン・ナノチューブの電気特性は、そのキラリティーに応じて変化することが分かっている。キラリティーとは、ナノチューブの管形の輪郭に沿ってグラファイト型格子がらせん状に連なる角度である。カーボン・ナノチューブの電気特性は、高導電性の金属型構造と半電体型構造の間で変化する。これらのユニークな構造を商業的に利用する上での大きな障害の1つは、所望のキラリティーを有する構造を合成する課題である。現行のカーボン・ナノチューブ合成では、キラリティーの混ざり合ったチューブが生み出される。生み出された全てのナノチューブのなかから所望のキラリティーのナノチューブを分離するには、ナノプローブ（例えば原子間力顕微鏡）を利用して、非常に時間のかかる非効率な機械的分離プロセスが必要である。したがって、生み出された全てのキラリティーのなかから所望のキラリティーを分離するプロセスは、たとえそれが実験で使用する程度の量であったとしても、時間のかかる骨の折れるプロセスである。

【0003】 整列した単壁カーボン・ナノチューブの束すなわち「ロープ」のなかの半導体型ナノチューブを選択的に保存することができる1つの方法が最近、IBM

社によって示された。この方法では、ランダムなキラリティのナノチューブ・ロープをシリコン・ウェーハ上に付着させ、次いでこれを、ソース、ドレインおよびゲート接続から成る高密度アレイで覆って電界効果デバイスを形成する。続いて、ナノチューブ・ロープに電圧を印加して金属型チューブを焼き尽くし、半導体型チューブを無傷のまま残す。このようにして、生き残った半導体型ナノチューブが使用可能であり、これらの半導体型ナノチューブは依然としてロープとしてコンタクトに付着している。これらを利用して能動デバイスを作り出すことができる。しかしこの方法は、別々のアセンブリまたは容器中にナノチューブを物理的に分離し、または区分けする手段は何ら提供しない。この方法はさらに、高導電性ナノチューブを蓄積する手段は提供しない。より重要なのはこの方法が、そのキラル構造に従ってナノチューブを区分けする課題にまったく適合しないことである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本出願の発明では、現行の方法によって一般に合成される複数のナノチューブ型の混合物のなかから、大量の半導体型または高導電型ナノチューブを物理的に区分けし、または分離することができる、したがって先行技術の方法よりも有利な方法が提供される。さらに、本出願の発明の方法は、先行技術の方法よりもはるかに簡単に実施することができる。

【0005】

【課題を解決するための手段】キラリティに基づく単壁管状フラーレンのバルク分離方法を提供する。この方法は、

- a. 管状の輪郭および選択されたキラリティを有する複数のそれぞれの単壁フラーレンをエネルギー学的に容易に吸着するように配向された複数の開口を有するテンプレートを結晶性基板上に形成する段階と、
- b. テンプレートを、ランダムなキラリティの単壁管状フラーレンの懸濁液に暴露して、選択されたキラリティの単壁管状フラーレンをテンプレートの開口の中に吸着させる段階と、
- c. 懸濁液からテンプレートを取り出す段階と、
- d. 選択されたキラリティの吸着させた単壁管状フラーレンをテンプレートから取り出す段階を含む。

【0006】テンプレートを形成するためにはまず、所定の格子構造を有する結晶性基板を用意する。次いで、選択されたキラリティの複数の単壁管状フラーレンを基板上に付着させる。付着させた単壁管状フラーレンの格子構造は、結晶性基板の所定の格子構造と整列した関係となる。次に、それぞれの単壁管状フラーレンの周囲の結晶性基板の領域を、選択されたキラリティの単壁管状フラーレンに対する親和力よりも結晶性基板に対する親和力のほうが大きい組成物でコーティングする。最後に、基板上に付着させた単壁管状フラーレンを、基板

をコーティングしている組成物を乱すことなく取り出し、細長い開口を残す。この細長い開口が、テンプレートを形成するために利用した管状フラーレンと同じキラリティを有する管状フラーレンを基板の開口の中に吸着させるテンプレートを規定する。

【0007】別の態様では、キラリティに基づく単壁管状フラーレンのバルク分離方法を提供する。この方法は、

- a. 所定の格子構造を有する結晶性基板を用意する段階と、
- b. 選択されたキラリティの複数の単壁管状フラーレンを基板上に付着させる段階を含み、付着させた単壁管状フラーレンの格子構造が、結晶性基板の所定の格子構造と整列した関係にあり、さらに、
- c. 結晶性基板上の選択されたキラリティのそれぞれの単壁管状フラーレンの周囲に分子層を付着させる段階を含み、前記分子が、選択されたキラリティの単壁管状フラーレンに対する親和力よりも基板に対する親和力のほうが大きい組成物の分子であり、さらに、
- d. 分子層を乱すことなく結晶性基板から単壁管状フラーレンを取り出してテンプレートを形成する段階と、
- e. テンプレートを、ランダムなキラリティの単壁管状フラーレンの懸濁液に暴露して、選択されたキラリティの単壁管状フラーレンをテンプレート上に吸着させる段階と、
- f. 懸濁液からテンプレートを取り出す段階と、
- g. テンプレートを溶媒溶液に暴露して、吸着させた単壁管状フラーレンをテンプレートから取り出す段階と、
- h. 選択されたキラリティの単壁管状フラーレンを溶媒溶液から回収する段階を含む。

【0008】

【発明の実施の形態】現在の趨勢である電子機器の小型化を継続するためには、分子スケールのコンピュータ回路を構築する必要がある。そのため、単壁管状フラーレン、特にカーボン・ナノチューブを分子スケール回路中の相互接続導体および能動デバイスとして使用する多くの研究が行われている。これらの分子構造は、高導電性の金属型の特性または半導体型の特性をとるそのユニークな電気特性のため、注目を集めている。管状フラーレンが金属型の特性を示すのか、または半導体型の特性を示すのかは、管状構造のキラリティに関係する。キラリティは、格子構造のねじれまたはらせんを表す角度である。これについては後のバラグラフで詳しく説明する。しかし、現行の管状フラーレン合成方法では、キラリティの混ざり合ったものが生み出される。一般に、その2/3が半導体型、1/3が金属型である。

【0009】次に、キラリティの概念を理解しやすくするため図1Aを参照する。図1Aには平面格子10が示されている。任意の原子12は、原子12から格子上の別の原子14まで延びるキラル・ベクトル20の起点

を規定する。原子14は、この平面格子を簡状にまるめてナノチューブを形成した場合に原子12と一致する原子である。キラル・ベクトル20は、第1の単位ベクトル a_1 をn倍したものと第2の単位ベクトル a_2 をm倍したものとの和である。単位ベクトルは、当技術分野で周知のとおり、六方格子の幾何学的配置から定義される。したがってnおよびmは下のベクトル式の整数である。

$$(1) R = n \underline{a}_1 + m \underline{a}_2$$

したがってナノチューブの軸22は、キラル・ベクトル20から直角に突き出た線として定義される。ベクトル20によって定義されるナノチューブのベクトル記述は(6, 4)ナノチューブである。nとmが等しくない場合、格子の軸24、すなわち格子の対応する原子18を結ぶ線はナノチューブの軸22と一致せず、キラル角 $\chi(n, m)$ の分だけずれている。

【0010】図1Bの管状フラーレン100は、さきに説明したとおりに格子10を筒状にまるめたときに得られる構造を表す。この単壁カーボン・ナノチューブは縦軸22を有し、格子軸24は、さきに説明したとおりナノチューブの縦軸からキラル角の分だけずれている。

【0011】单壁管状フラーレンのバルク分離方法に基づく原理の理解をさらに提供するため、次に図2を参照する。図2では、結晶性基板30上に管状フラーレン100が配置されている。このケースでは、グラファイト基板上に配置されたカーボン・ナノチューブが示されている。これらの構造はともに六方格子によって形成されている。2つの構造が同じ格子構造を有する場合、管状フラーレンは、管状フラーレンの六方格子と基板の六方格子が相互に整列したエネルギー学的性向を備えた配向を有する。すなわち、これらの構造は互いに整合して配置されている。したがって、キラルねじれを有する格子によって管状フラーレン100が形成されているとき、管状フラーレン100の軸22は、基板格子38の縦軸36に対して角変位している。基板格子軸36に対する管状フラーレン軸22の角方位は、キラル角 χ に等しい角θである。角θは、非常に鋭くエネルギーが極小化し、ナノチューブが原子スケールでロッキングされる平衡配向をナノチューブが確立する角度なので「ロッキング角(locking angle)」とも呼ばれる。このエネルギー・プロファイルは、結晶性基板の格子対称性を反映して60°ごとに繰り返される。したがって、管状フラーレンを、実質的に同じ格子構造を有する結晶性基板格子上に付着させたとき、例えばカーボン・ナノチューブをグラファイト基板上に付着させたときには、異なるキラリティーのナノチューブは異なる安定な角方位に自己組織化される。この現象が、本発明のバルク分離方法の基礎を提供する。

【0012】未処理のフラーレン・ナノチューブは通常、静電的な強いファン・デル・ワールス相互作用によ

って緊密に接触して保持された多数のナノチューブから成る、絡み合った長いロープの形態で生み出される。当技術分野ではよく知られているとおり、40°Cの濃硫酸および濃硝酸（それぞれ98%および70%）の3:1混合液中の音波処理によって、ナノチューブ・ロープを分離、切断して、末端の開いたより短い個々の管状フラーレンを形成することができる。このようにして作り出された「フラーレンパイプ」は、より扱いやすく、分子エレクトロニクス分野での使用により適し、また、後のバラグラフで論じるように溶解性を向上させるために官能基化するのに適している。

【0013】キラリティーに基づく管状フラーレンのバルク分離手順の概要を図3Aに示す。この手順の最初の段階80は、選択されたキラリティーを有するフラーレンを吸着させるためのテンプレートの形成である。テンプレートの形成方法は後のバラグラフで説明する。次の段階82では、このテンプレート上に、選択されたキラリティーを有する管状フラーレンを付着させる。結晶性基板上にフラーレンを付着させるため、特にグラファイト基板上にカーボン・ナノチューブを付着させるために使用されている1つの方法は電着プロセスである。これを図4に示す。

【0014】この電着プロセスでは、基板30ないしテンプレート40がシステムの正極を形成する。Oリング60が、管状フラーレン100の懸濁液16の容器の側壁を形成する。Oリング60の正極とは反対の側には、一般にステンレス鋼から形成される負極50が配置されている。電極30または40と、電極50との間にはDC電源70が結合されている。管状フラーレン100は、個々の「パイプ」が負電荷を帯びた安定なコロイド性水性懸濁液16を形成している。したがって、電極間にDC電源を接続すると管状フラーレンが基板上に電着される。この装置は、テンプレートの形成と、続くテンプレート上へのナノチューブの付着の両方に対して有用である。

【0015】段階82で電極付着を利用してテンプレート40上に管状フラーレンを付着させる場合には、テンプレート40が、所定のキラリティー、すなわちテンプレートの形成時に選択したキラリティーの管状フラーレンを優先的に受け取る。これについては後のバラグラフで説明する。選択されたキラリティーの管状フラーレンを優先的に付着させた後、続いて段階84で、管状フラーレンのコロイド性水性懸濁液からテンプレートを取り出し、付着したフラーレンをテンプレートから取り出す。フラーレンまたはテンプレートの構造を損なわない限り、任意のフラーレン取出し方法を利用することができるが、最も単純な方法は、吸着したフラーレンを有機溶媒に溶解し、そこからフラーレンを回収する方法である。本発明を実施する際に有用な有機溶媒はエーテルであるが、ジクロロメタン、トリクロロメタンなどの他の

溶媒を使用することもできる。

【0016】管状フラーレンを長鎖アミンで官能基化することによって、管状フラーレンの溶解性を高めることができる。図5に概略的に示すようにアミド基で末端官能基化(end functionalization)された管状フラーレン100'が、Hamon他の「*Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes*」、Advanced Materials, Vol. 11, No. 10, 1999に開示されており、このフラーレンは高い溶解性を示し、テンプレート40上への管状フラーレンの付着を阻害しない。同様の末端官能基化が米国特許第6187823号に記載されている。管状フラーレンの側部官能基化(side functionalization)によっても、フラーレンの自己配向付着特性を乱すことなく所望の高い溶解性を得ることができる。

【0017】管状フラーレンの溶解に続いて段階86で、テンプレートを再使用するための準備をする。段階82で再使用する前にテンプレート上の余分なエーテルを蒸発させ、テンプレートは洗浄し乾燥させてもよい。溶解したフラーレンは段階88で、溶媒を蒸発させ、選択されたキラリティーの管状フラーレンを残すことによって回収する。選択されたキラリティーの管状フラーレンは、テンプレートを大きくするために使用され、あるいはナノスケールの能動電子デバイスまたはその導体の製造などの応用で使用される。

【0018】次に図3Bを参照すると、テンプレート40を形成する方法が示されている。まず最初に、分離対象のフラーレン100の管状格子に対応する平面格子構造を有する結晶性基板30を用意する。テンプレートを利用して分離するフラーレンがカーボン・ナノチューブであるときには、結晶性基板が、新しい劈開面を有する高度に配向したバイロリティック・グラファイト基板である。このグラファイト基板は、ミラー指数(111)を有する平面によって定義された結晶学的配向を有する。選択されたキラリティーの単壁管状フラーレンを、界面活性剤の添加によって水性懸濁液とする。本発明の実施に有用な1つの界面活性剤は、Union Carbide社からTriton X-100の商品名で販売されているオクチルフェノールエチレンオキシド縮合物である。選択されたキラリティーを有する最初の単壁管状フラーレンは、原子間力顕微鏡などの装置を利用した時間のかかる標準の機械的分離技法を利用して得る。この分離方法には長い時間がかかるので、第1のテンプレートを作り出すためのフラーレンは少しが得られない可能性がある。次いで、第1のテンプレートを作ることに使用したフラーレンと第1のテンプレートを使用して分離したフラーレンとを合わせて、2倍の数のフラーレンを分離することができる第2のテンプレートを作り出

10

10

すことができる。この反復プロセスを繰り返して、繰返しのたびに、選択されたキラリティーの管状フラーレンを吸着するテンプレートの容量を2倍にすることができます。

【0019】さきに説明したように、図4に示した電着装置を利用して懸濁液16から結晶性基板30上に単壁管状フラーレン100を付着させる。続いて、基板から水および界面活性剤を、例えばメタノールおよびスピニーコータを使用して洗い流す。吸着した管状フラーレン100は、そのキラリティーによって定義される特定の方向に配向して基板30の表面にとどまる。次に、ヌクレオチド塩基アデニンの飽和水溶液を約80°Cに加熱した基板の表面に適用する。基板の表面のすでに吸着されている管状フラーレン100の周囲に、塩基の単分子層34が自然に自己集合する。次に、表面の水を蒸発させ、アデニン吸着質テンプレート材料34によって取り囲まれた管状フラーレン100を残す。この材料は基板30の残りの表面も覆う。アデニンの他に、ウラシル、チミン、グアニンなどの他のヌクレオチド塩基、およびキサンチンなどの相似の構造を利用することもでき、さらに、基板上での特定の配向に対する所定のキラリティーの管状フラーレンのエネルギー的な有利性に影響を及ぼすことなく結晶性基板上に付着させることができ、かつ管状フラーレン100を取り出すために続いて使用する有機溶媒には溶解しない他の組成物を利用することもできる。

20

30

40

【0020】テンプレート40を形成するためには、フラーレン100の周囲のアデニン吸着質を乱すことなく基板の表面から管状フラーレン100を取り出す。さきに論じたように、エーテルまたは他の有機溶媒に管状フラーレンを溶解し、細長い開口32を残す。この開口によって基板の一部が露出し、その中に、結晶性基板30の開口32の特定の配向に一致した配向を与えるキラリティーを有する他の管状フラーレンを吸着させることができる。テンプレート40が形成されれば、これを連続的に再使用して、このテンプレートを形成するのに使用したフラーレン100と同じキラリティーを有する別の管状フラーレン100を吸着させることができる。

【0021】結晶性基板30は、高度に配向したバイロリティック・グラファイト基板、ホウ素および窒素で置換されたグラファイト基板、または窒化ホウ素から形成された基板によって形成することができる。対応する管状フラーレンは、カーボン・ナノチューブ、ホウ素および窒素で置換されたカーボン・ナノチューブ、または窒化ホウ素ナノチューブによって形成することができる。本明細書に具体的に記載したものと同じ自己配向特性を示す他の基板およびフラーレン材料を使用してもよい。

50

【0022】本発明を、その特定の形態および実施形態に関して説明したが、以上に論じた以外のさまざまな修正を、本発明の趣旨または範囲から逸脱することなく実

施できることを理解されたい。例えば、具体的に示し説明した方法段階の代わりに等価の方法段階を使用すること、本明細書に記載したもの代わりに別の溶媒、界面活性剤またはテンプレート・コーティング組成物を使用すること、およびあるプロセスを他のプロセスとは独立に使用することができ、場合によっては特定の方法段階の順序を逆にし、または入れ替えることができる。これらは全て、添付の請求項に定義された本発明の趣旨または範囲から逸脱することなく実施される。

【図面の簡単な説明】

【図1A】キラル角の導出を示す図である。

【図1B】管状フラーレンのキラリティーを示す透視図である。

【図2】結晶性基板の格子上で自己配向した管状フラーレンを示す概略図である。

【図3A】本発明のバルク分離プロセスを示す図である。

【図3B】本発明のテンプレート形成方法を示す概略図である。

【図4】本発明の方法において有用な電着装置を示す概略図である。

* 【図5】本発明の実施において有用な末端官能基化された単壁管状フラーレンを示す概略図である。

【符号の説明】

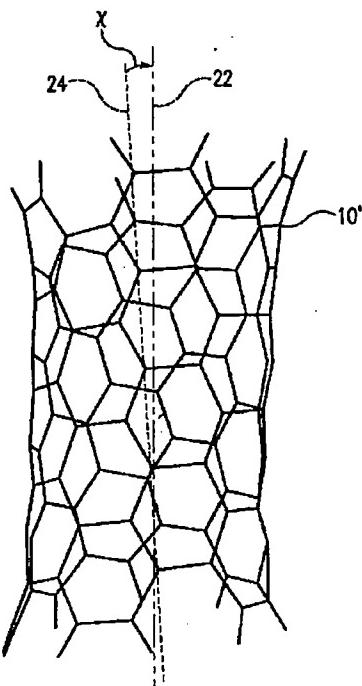
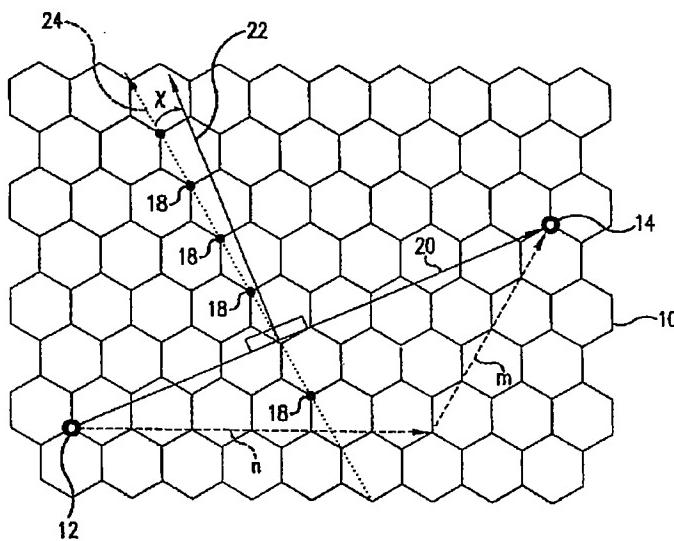
10	平面格子
12	原子
14	原子
16	管状フラーレン100の懸濁液
18	原子
20	キラル・ベクトル
22	ナノチューブの軸
24	格子の軸
30	結晶性基板
32	細長い開口
34	単分子層
36	基板格子の縦軸
38	基板格子
40	テンプレート
50	負極
60	Oリング
100	管状フラーレン
100'	末端官能基化された管状フラーレン

* 100

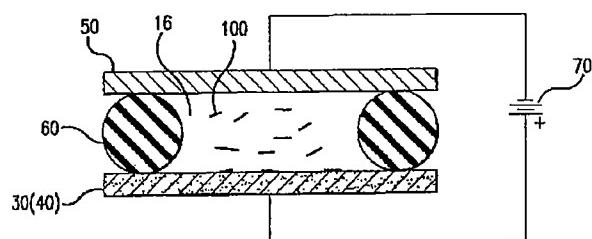
100'

【図1A】

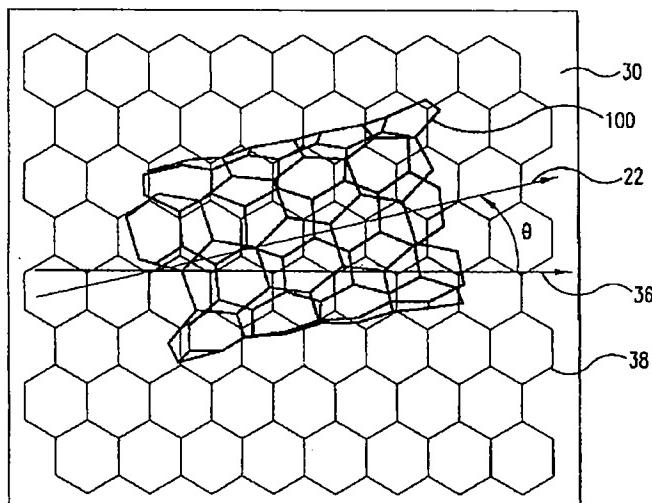
【図1B】



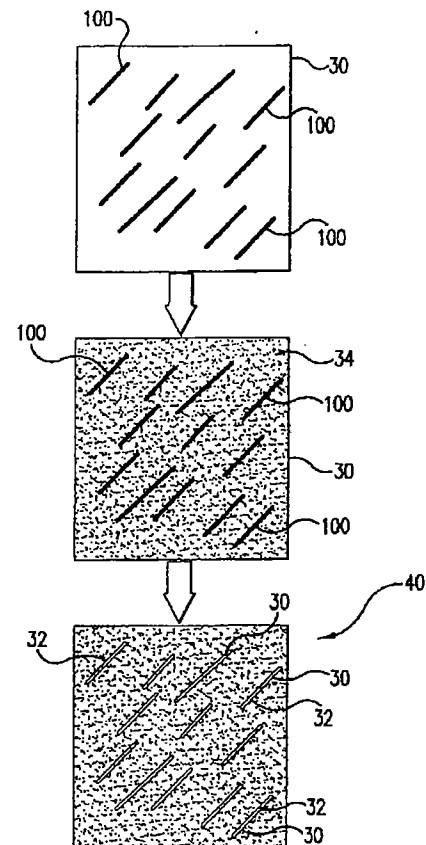
【図4】



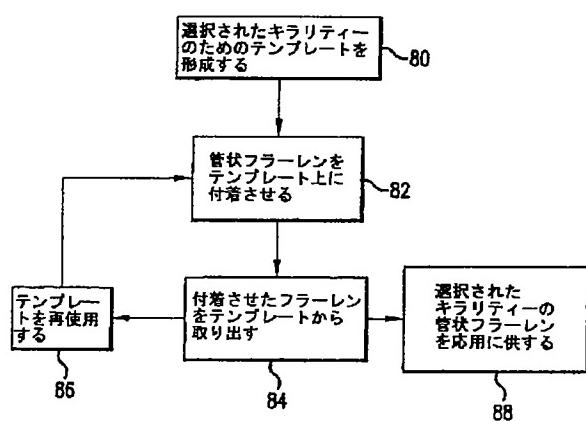
【図2】



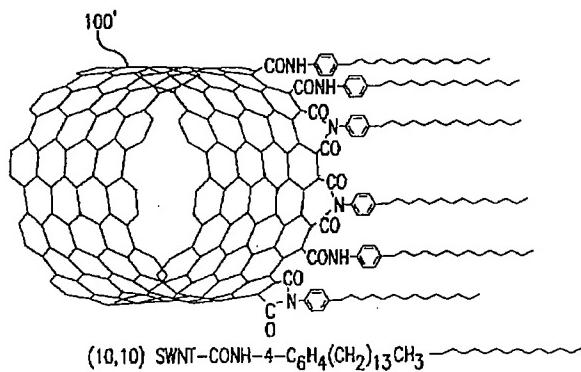
【図3B】



【図3A】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 モニカ エイチ、 シュレイアースミス
アメリカ合衆国、 ヴァージニア 22102,
マクリーン、 ブレイズ トレイル
7500番地

(72)発明者 ジェームス シー、 エレンボーゲン
アメリカ合衆国、 ヴァージニア 22101,
マクリーン、 オードマー ドライブ
1422番地

F ターム(参考) 4G077 AA04 AA10 BA02 CB01 EJ01
4G146 AA08 AA10 AB10 AD05 BA04

【外國語明細書】

1 Title of Invention

METHOD FOR BULK SEPARATION OF SINGLE-WALLED TUBULAR FULLERENES BASED ON CHIRALITY

2 Claims

1. A method for bulk separation of single-walled tubular fullerenes

based on chirality, comprising the steps of:

- a. forming a template on a crystalline substrate having a plurality of openings oriented to energetically favor adsorption of a respective plurality of single-walled fullerenes having a tubular contour and a selected chirality;
- b. exposing said template to a suspension of single-walled tubular fullerenes of random chiralities for adsorption of single-walled tubular fullerenes of said selected chirality within said openings of said template;
- c. removing said template from said suspension; and,
- d. removing said adsorbed single-walled tubular fullerenes of said selected chirality from said template.

2. The method as recited in Claim 1, wherein said step of forming a template includes the steps of:
- a. providing said crystalline substrate having a predetermined lattice structure;
 - b. depositing a plurality of single-walled tubular fullerenes of said selected chirality on said substrate, said deposited single-walled tubular fullerenes having a lattice structure thereof in aligned relationship with said predetermined lattice structure of said crystalline substrate;
 - c. coating areas of said crystalline substrate surrounding each of said single-walled tubular fullerenes with a composition having a greater affinity for said crystalline substrate than for said single-walled tubular fullerenes of said selected chirality; and,
 - d. removing said single-walled tubular fullerenes from said substrate without disturbing said composition of step c.

3. The method as recited in Claim 2, wherein said step of providing a crystalline substrate includes the step of providing a substrate formed of graphite.

4. The method as recited in Claim 2, wherein said step of coating includes the step of depositing a monolayer of molecules of a nucleotide base on said substrate surrounding said deposited plurality of single-walled tubular fullerenes of said selected chirality.

5. The method as recited in Claim 2, wherein said step of depositing a plurality of single-walled tubular fullerenes includes the step of depositing a plurality of single-walled carbon nanotubes.

6. The method as recited in Claim 5, wherein said step of depositing a plurality of single-walled carbon nanotubes includes the step of functionalizing single-walled carbon nanotubes to improve solubility thereof.

7. The method as recited in Claim 6, wherein said step of functionalizing said single-walled carbon nanotubes includes the step of end functionalizing said single-walled carbon nanotubes.

8. The method as recited in Claim 2, wherein said step of removing said adsorbed single-walled tubular fullerenes includes the step of exposing said coated crystalline substrate to a solvent solution.

9. The method as recited in Claim 8, wherein said step of removing said adsorbed single-walled tubular fullerenes in a solvent solution includes the step of providing an organic solvent selected from the group consisting of ether, dichloromethane, and trichloromethane.

10. The method as recited in Claim 2, wherein said step of coating includes the step of depositing on said crystalline substrate a composition selected from the group consisting of adenine, guanine, thymine, uracil or xanthine.

11. The method as recited in Claim 2, wherein said step of depositing a plurality of single-walled tubular fullerenes includes the step of electrodepositing said single-walled tubular fullerenes.

12. The method as recited in Claim 1, wherein said step of removing said adsorbed single-walled tubular fullerenes includes the steps of:
exposing said template to a solvent solution for removing
said adsorbed single-walled tubular fullerenes therefrom; and,
recovering said single-walled tubular fullerenes of said
selected chirality from said solvent solution.

13. The method as recited in Claim 1, wherein said step of exposing said template includes the step of providing a suspension of plurality of single-walled carbon nanotubes.

14. The method as recited in Claim 13, wherein said step of exposing said template includes the step of electrodepositing said single-walled carbon nanotubes on said template.

15. The method as recited in Claim 1, further comprising the step of repeating steps b through d a selected number of times to accumulate a predetermined quantity of single-walled tubular fullerenes of said selected chirality.

16. A method for bulk separation of single-walled tubular fullerenes

based on chirality, comprising the steps of:

- a. providing a crystalline substrate having a predetermined lattice structure;
- b. depositing a plurality of single-walled tubular fullerenes of a selected chirality on said substrate, said deposited single-walled tubular fullerenes having a lattice structure thereof in aligned relationship with said predetermined lattice structure of said crystalline substrate;
- c. depositing a layer of molecules on said crystalline substrate surrounding each of said single-walled tubular fullerenes of said selected chirality;
- d. removing said single-walled tubular fullerenes from said crystalline substrate to form a template without substantially disturbing said layer of molecules;
- e. exposing said template to a suspension of single-walled tubular fullerenes of random chiralities for adsorption thereon of single-walled tubular fullerenes of said selected chirality;
- f. removing said template from said suspension;
- g. exposing said template to a solvent solution for removing said adsorbed single-walled tubular fullerenes therefrom; and,
- h. recovering said single-walled tubular fullerenes of said selected chirality from said solvent solution.

17. The method as recited in Claim 16, further comprising the step of reusing said template to repeat steps e through h a selected number of times to accumulate a predetermined quantity of single-walled tubular fullerenes of said selected chirality.

18. The method as recited in Claim 16, wherein said step of providing a crystalline substrate includes the step of providing a substrate formed of highly oriented pyrolytic graphite.

19. The method as recited in Claim 16, wherein said step of depositing a layer of molecules includes the step of depositing on said crystalline substrate a composition selected from the group consisting of adenine, guanine, thymine, uracil or xanthine.

20. The method as recited in Claim 16, wherein said step of exposing said template to a solvent solution includes the step of providing an organic solvent selected from the group consisting of ether, dichloromethane, and trichloromethane.

21. A method for bulk separation of single-walled carbon nanotubes based on chirality, comprising the steps of:

- a. forming a template on a highly oriented pyrolytic graphite substrate having a plurality of openings oriented to energetically favor adsorption of a respective plurality of single-walled carbon nanotubes having a selected chirality;
- b. exposing said template to a suspension of single-walled carbon nanotubes of random chiralities for adsorption of single-walled carbon nanotubes of said selected chirality within said openings of said template;
- c. removing said template from said suspension; and,
- d. removing said adsorbed single-walled carbon nanotubes of said selected chirality from said template.

22. The method as recited in Claim 21, wherein said step of forming a template includes the steps of:

- a. providing said highly oriented pyrolytic graphite substrate;
- b. depositing a plurality of single-walled carbon nanotubes of said selected chirality on said highly oriented pyrolytic graphite substrate, said deposited single-walled carbon nanotubes having a lattice structure thereof in aligned relationship with said predetermined lattice structure of said highly oriented pyrolytic graphite substrate;
- c. coating areas of said highly oriented pyrolytic graphite substrate surrounding each of said single-walled carbon nanotubes with a composition having a greater affinity for said highly oriented pyrolytic graphite substrate than for said single-walled carbon nanotubes of said selected chirality; and,
- d. removing said single-walled carbon nanotubes from said highly oriented pyrolytic graphite substrate.

3 Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTIONFIELD OF THE INVENTION

This invention directs itself to a method for bulk separation of single-walled tubular fullerenes based on chirality. More in particular, the present invention is directed to a method for bulk separation of single-walled tubular fullerenes utilizing a template for adsorbing single-walled tubular fullerenes of a predetermined chirality. Still further, the present invention is directed to a method of bulk separation which takes advantage of a phenomenon wherein tubular fullerenes self-orient on a similar, but planar lattice structure in an angular orientation which varies as a function of the chirality of the tubular fullerene.

PRIOR ART

Tubular fullerenes and, in particular, carbon nanotubes are of great interest because of their unique electrical and mechanical properties for use in constructing nanoscale electronic circuitry and mechanical devices. It has been discovered that the electrical properties of a carbon nanotube vary as a function of its chirality, the angle at which the graphitic lattice spirals about the tubular contour of the nanotube. Electrical properties of carbon nanotubes can vary between metallic, highly conductive structures and those which are semiconducting. One of the major hurdles to commercial utilization of these unique structures has been the problem of synthesizing the structures in a desired chirality. Currently, the synthesis of carbon nanotubes produces a mixture of chiralities. Separating nanotubes of a desired chirality from all those produced has required a very tedious and inefficient mechanical separation process utilizing a nanoprobe (e.g., an atomic force microscope). Thus, even for laboratory use, separation of a desired chirality from all those which are produced is a painstakingly slow process.

One recent approach which permits the selective preservation of the semiconducting types of nanotubes in bundles, or "ropes," of aligned single-walled carbon nanotubes has been demonstrated by IBM Corp. In that method, ropes of nanotubes of random chiralities are deposited on a silicon wafer that is then covered by a dense array of source, drain and gate connections in order to form field-effect devices. Subsequently, a voltage is applied over the nanotube ropes blowing out and destroying the metallic tubes, but leaving the semiconducting type unscathed. Thus, the surviving semiconducting nanotubes

are available and still affixed as ropes to the contacts, where they may be utilized to produce active devices. However, the method provides no means of physically segregating or sorting the nanotubes into separate assemblies or containers. Nor does it provide a means for accumulating the highly conductive nanotubes. More importantly, this approach does not apply at all to the problem of sorting the nanotubes according to their chiral structure.

Whereas in the invention of the subject Patent Application a method is provided where either semiconducting or highly conductive nanotubes can be physically sorted or separated in bulk quantities from the typical mixture of nanotube types synthesized by current methods, which thus provides advantages over the prior art methods. Still further, the method of the invention of the subject Patent Application is far simpler to implement than prior art methods.

SUMMARY OF THE INVENTION

A method for bulk separation of single-walled tubular fullerenes based on chirality, is provided. The method includes the steps of:

- a. forming a template on a crystalline substrate having a plurality of openings oriented to energetically favor adsorption of a respective plurality of single-walled fullerenes having a tubular contour and a selected chirality;
- b. exposing the template to a suspension of single-walled tubular fullerenes of random chiralities for adsorption of single-walled tubular fullerenes of the selected chiralities into the openings of the template;
- c. removing the template from the suspension; and,
- d. removing the adsorbed single-walled tubular fullerenes of the selected chirality from the template.

In order to form the template, a crystalline substrate is provided which has a predetermined lattice structure. Then, a plurality of single-walled tubular fullerenes of the selected chirality are deposited on the substrate. The deposited single-walled tubular fullerenes have a lattice structure that is disposed in aligned relationship with the predetermined lattice structure of the crystalline substrate. Next, exposed areas of the crystalline substrate surrounding each of the single-walled tubular fullerenes are coated with a composition having a greater affinity for the crystalline substrate than for the single-walled tubular fullerenes of the selected chirality. Lastly, the single-walled tubular fullerenes that had been deposited on the substrate are removed, leaving the composition coating the

substrate undisturbed with elongated openings that define a template for the subsequent adsorption, onto the substrate within the openings, of tubular fullerenes having the same chirality as that of the tubular fullerenes utilized to form the template.

From another aspect, a method for bulk separation of single-walled tubular fullerenes based on chirality is provided, which method includes the steps of:

- a. providing a crystalline substrate having a predetermined lattice structure;
- b. depositing a plurality of single-walled tubular fullerenes of a selected chirality on the substrate, the deposited single-walled tubular fullerenes having a lattice structure thereof in aligned relationship with the predetermined lattice structure of the crystalline substrate;
- c. depositing a layer of molecules on the crystalline substrate surrounding each of the single-walled tubular fullerenes of the selected chirality, the molecules being of a composition having a greater affinity for the substrate than for the single-walled tubular fullerenes of the selected chirality;
- d. removing the single-walled tubular fullerenes from the crystalline substrate to form a template without disturbing the layer of molecules;
- e. exposing the template to a suspension of single-walled tubular fullerenes of random chiralities for adsorption thereon of single-walled tubular fullerenes of the selected chirality;
- f. removing the template from the suspension;
- g. exposing the template to a solvent solution for removing the adsorbed single-walled tubular fullerenes therefrom; and,
- h. recovering the single-walled tubular fullerenes of the selected chirality from the solvent solution.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

In order to continue the present trend in miniaturization of electronics, it will be necessary to construct computer circuits on a molecular scale. To that end, there has been much research in the use of single-walled tubular fullerenes, particularly carbon nanotubes, as both interconnecting conductors and as active devices in molecular scale circuits. These molecular structures are of interest because of their unique electrical properties which may be metallic, and highly conductive, or semiconducting. Whether a tubular fullerene exhibits metallic or semiconducting properties is related to the chirality of the tubular structure. Chirality is an angle that represents the twist or spiral of the lattice structure, as will be further described in following paragraphs. However, present methods of tubular fullerene synthesis produce a mixture of chiralities, typically in a ratio of two-thirds having a semiconducting characteristic and one-third having a metallic characteristic.

In order to better understand the concept of chirality, reference is now made to FIG. 1A. In FIG. 1A, the planar lattice 10 is shown wherein an arbitrary atom 12 defines the origin for the chiral vector 20 that extends from atom 12 to another atom 14 on the lattice which would coincide with the atom 12 if the planar lattice were rolled to form a nanotube. The chiral vector 20 is the summation of n times a first unit vector \underline{a}_1 and m times a second unit vector \underline{a}_2 , where the unit vectors are defined from the hexagonal geometry of the lattice, as is well known in the art. Thus, n and m are integers of the vector equation:

$$(1) \quad R = n\underline{a}_1 + m\underline{a}_2$$

Therefore, the axis 22 of the nanotube is defined as a line projecting orthogonally

from the chiral vector 20. The vector description for the nanotube defined by vector 20 is a (6,4) nanotube. Where n does not equal m, the axis of the lattice 24, a line projected through corresponding atoms 18 of the lattice, does not coincide with the axis of the nanotube 22, such deviating by the chiral angle $\chi_{(n,m)}$.

In FIG. 1B, the tubular fullerene 100 represents the resulting structure obtained when the lattice 10 is rolled, as previously described. The single-walled carbon nanotube has a longitudinal axis 22 with a lattice axis 24 which deviates from the longitudinal axis of the nanotube by the chiral angle, as previously described.

To further understand the principles upon which the method of bulk separation of single-walled tubular fullerenes is based, reference is now made to FIG. 2. In FIG. 2, a tubular fullerene 100 is disposed on a crystalline substrate 30. In this case, a carbon nanotube is illustrated as being disposed on a graphite substrate, the structures of each being formed by hexagonal lattices. Where the two structures have the same lattice structure, the tubular fullerene has an energetically favored orientation wherein the hexagonal lattices of the tubular fullerene and the substrate are mutually aligned. That is, they are said to be disposed in registry with one another. Therefore, as the tubular fullerene 100 is formed by a lattice with a chiral twist, the axis 22 of the tubular fullerene 100 is angularly displaced with respect to a longitudinal axis 36 of the substrate lattice 38. The angular orientation of the tubular fullerene axis 22 relative to the substrate lattice axis 36 is an angle Θ which is equal to the chiral angle χ . The angle Θ is also referred to as the "locking angle", as it is the angle where the nanotube establishes an equilibrium orientation with a very sharp energy

minimum that leads to atomic scale locking of the nanotube. That energy profile repeats every 60°, reflecting the lattice symmetry of the crystalline substrate. Therefore, when tubular fullerenes are deposited on a crystalline substrate lattice with substantially the same lattice structure, as when carbon nanotubes are deposited on a graphite substrate, nanotubes of different chiralities will be self-organized at different and stable angular orientations. It is this phenomenon that provides the basis for the bulk separation method of the instant invention.

Raw fullerene nanotubes usually are produced in the form of long, tangled ropes of many nanotubes, which are held in close contact by strong electrostatic van der Waals interactions. As is well known in the art, the nanotube ropes can be separated and cut to form individual shorter open-end tubular fullerenes by sonication in a 3:1 mixture of concentrated sulfuric and nitric acids (98% and 70%, respectively) at 40° Centigrade. The thus produced "fullerene pipes" are more manipulable and better suited for use in molecular electronics, and for being functionalized to improve the solubility thereof, as will be discussed in following paragraphs.

A schematic representation of the procedure for bulk separation of tubular fullerenes based on chirality is shown in FIG. 3A. The first step 80 in the procedure is the formation of a template for fullerenes of a selected chirality. A method of template formation will be described in following paragraphs. In the next step 82, the tubular fullerenes having the selected chirality are deposited on the template. One method which has been used to deposit the fullerenes on a crystalline substrate, and in particular, carbon nanotubes on a graphite substrate, is an electrodeposition process, as shown in FIG. 4.

In the electrodeposition process, the substrate 30, or template 40, forms the positive electrode of the system. An O-ring 60 forms the side walls of a container for a suspension 16 of tubular fullerenes 100. Disposed on the opposing side of the O-ring 60 is the negative electrode 50, which is typically formed of stainless steel. DC power source 70 is coupled between the electrodes 30 or 40 and 50. The tubular fullerenes 100 form a stable colloidal aqueous suspension 16 in which the individual "pipes" assume a negative charge. Thus, when the DC power supply is connected between the electrodes, the tubular fullerenes are electrodeposited on the substrate. This apparatus is useful for both forming the template and subsequently depositing nanotubes on the template.

Where electrode deposition is utilized to deposit the tubular fullerenes on the template 40 in step 82, the template 40 preferentially receives tubular fullerenes of a predetermined chirality, a chirality which was selected in the formation of the template, as will be described in following paragraphs. Subsequent to the preferential deposition of tubular fullerenes of the selected chirality, the template is removed from its exposure to the colloidal aqueous suspension of tubular fullerenes and the deposited fullerenes are removed from the template in step 84. While any method of removal which is not detrimental to the structure of the fullerenes or the template may be utilized, the simplest method is the dissolution of the adsorbed fullerenes in an organic solvent followed by the recovery therefrom. One organic solvent useful in practicing the invention is ether, but other solvents such as dichloromethane and trichloromethane also may be used.

The solubility of the tubular fullerenes may be enhanced by

functionalizing the tubular fullerenes with long-chain amines. Tubular fullerenes 100', end-functionalized with amide groups, as illustrated schematically in FIG. 5, are disclosed in Hamon, et al., "Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes," Advanced Materials, Vol. 11, No. 10, 1999, and provide enhanced solubility without impairing deposition of the tubular fullerene on the template 40. Similar end functionalization is described in U.S. Patent #6,187,823. Side functionalization of the tubular fullerenes also may provide the desired enhanced solubility thereof, without disturbing the self-orienting deposition character of the fullerenes.

Subsequent to the dissolution of the tubular fullerenes, the template in step 86 is prepared for reuse. Any excess ether on the template is evaporated and the template may be washed and dried prior to being reused in step 82. The dissolved fullerenes are recovered in step 88, by evaporation of the solvent, leaving the tubular fullerenes of the selected chirality for use to enlarge the template or in an intended application, such as in the manufacture of nanoscale active electronic devices, or conductors therefor.

Referring now to FIG. 3B, there is shown the method for forming the template 40. Initially, a crystalline substrate 30 is provided having the necessary planar lattice structure corresponding to the tubular lattice of the fullerenes 100 to be separated. When carbon nanotubes are the fullerenes to be separated utilizing the template, the crystalline substrate is a freshly-cleaved highly oriented pyrolytic graphite substrate. The graphite substrate has a crystallographic orientation defined by a plane having Miller indices of (111). Single-walled tubular fullerenes of a selected chirality are put into an aqueous suspension by the

addition of a surfactant. One surfactant useful in the practice of the instant invention is octylphenol ethylene oxide condensate sold under the trade name Triton X-100 by Union Carbide. The single-walled tubular fullerenes of the selected chirality are obtained initially utilizing the standard and tedious technique of mechanical separation utilizing such devices as an atomic force microscope. Since this method of separation is so tedious, only a small number may be obtained to produce a first template. Then, the fullerenes used to make that template can be combined with fullerenes separated using that template to produce a second template capable of separating double the number of fullerenes. This iterative process can be repeated, each time doubling the template capacity to adsorb tubular fullerenes of the selected chirality.

As previously described, the single-walled tubular fullerenes 100 are deposited on the crystalline substrate 30 from the suspension 16 utilizing the electrodeposition apparatus illustrated in FIG. 4. Subsequently, the water and surfactant are washed from the substrate using methanol and a spin coater, as an example. The adsorbed tubular fullerenes 100 will remain on the surface of the substrate 30 in particular orientations defined by their chirality. Next, a saturated aqueous solution of a nucleotide base adenine is applied to the surface of the substrate after it has been heated to approximately 80° Centigrade. A monolayer 34 of the base will self-assemble spontaneously on the surface of the substrate surrounding the tubular fullerenes 100 already adsorbed thereon. Next, the water is evaporated from the surface, leaving the tubular fullerenes 100 surrounded by the adenine adsorbate template material 34, that also covers the remaining surface of substrate 30. In addition to adenine, other nucleotide bases, such as uracil,

thymine and guanine, and similar structures such as xanthine, may also be utilized, as well as other compositions that can be deposited on the crystalline substrate without affecting the energetic advantage of tubular fullerenes of a predetermined chirality for a particular orientation on the substrate, and are not soluble in the organic solvent that is subsequently used to remove the tubular fullerenes 100.

In order to form the template 40, the tubular fullerenes 100 are removed from the surface without disturbing the adenine adsorbate surrounding the fullerenes 100. As previously discussed, the tubular fullerenes are dissolved in an ether, or other organic solvent, leaving the elongated openings 32 which expose portions of the substrate into which other tubular fullerenes may be adsorbed, tubular fullerenes whose chirality provides the preferential orientation that matches the particular orientation of the openings 32 of crystalline substrate 30. Once the template 40 has been formed, it can be continuously reused to adsorb further tubular fullerenes 100 having the same chirality as the fullerenes 100 which were originally used to form the template.

The crystalline substrate 30 may be formed by a substrate of highly oriented pyrolytic graphite, or a graphite substituted with boron and nitrogen, or a substrate formed of boron nitride. The corresponding tubular fullerenes may be formed by carbon nanotubes, carbon nanotubes substituted with boron and nitrogen, or boron nitride nanotubes. Other substrate and fullerene materials may be used that exhibit the same self-orienting properties as those specifically listed herein.

Although this invention has been described in conjunction with specific forms and embodiments thereof, it will be appreciated that various modifications other than those discussed above may be resorted to without departing from the spirit or scope of the invention. For example, equivalent method steps may be substituted for those specifically shown and described, different solvents, surfactants or template coating compositions can be used in place of those described herein, certain processes may be used independently of other processes, and in certain cases, particular sequences of method steps may be reversed or interposed, all without departing from the spirit or scope of the invention as defined in the appended Claims.

4 Brief Description of Drawings

FIG. 1A is a diagram illustrating the derivation of the chiral angle;

FIG. 1B is a perspective view of a tubular fullerene illustrating the chirality thereof;

FIG. 2 is a schematic illustration of a tubular fullerene self-orienting on a crystalline substrate lattice;

FIG. 3A is a diagrammatic representation of the bulk separation process of the present invention;

FIG. 3B is a schematic illustration of the method of forming a template of the present invention;

FIG. 4 is a schematic illustration of an electrodeposition apparatus useful in the method of the present invention; and,

FIG. 5 is a schematic illustration of the structure of an end functionalized single-walled tubular fullerene useful in the practice of the present invention.

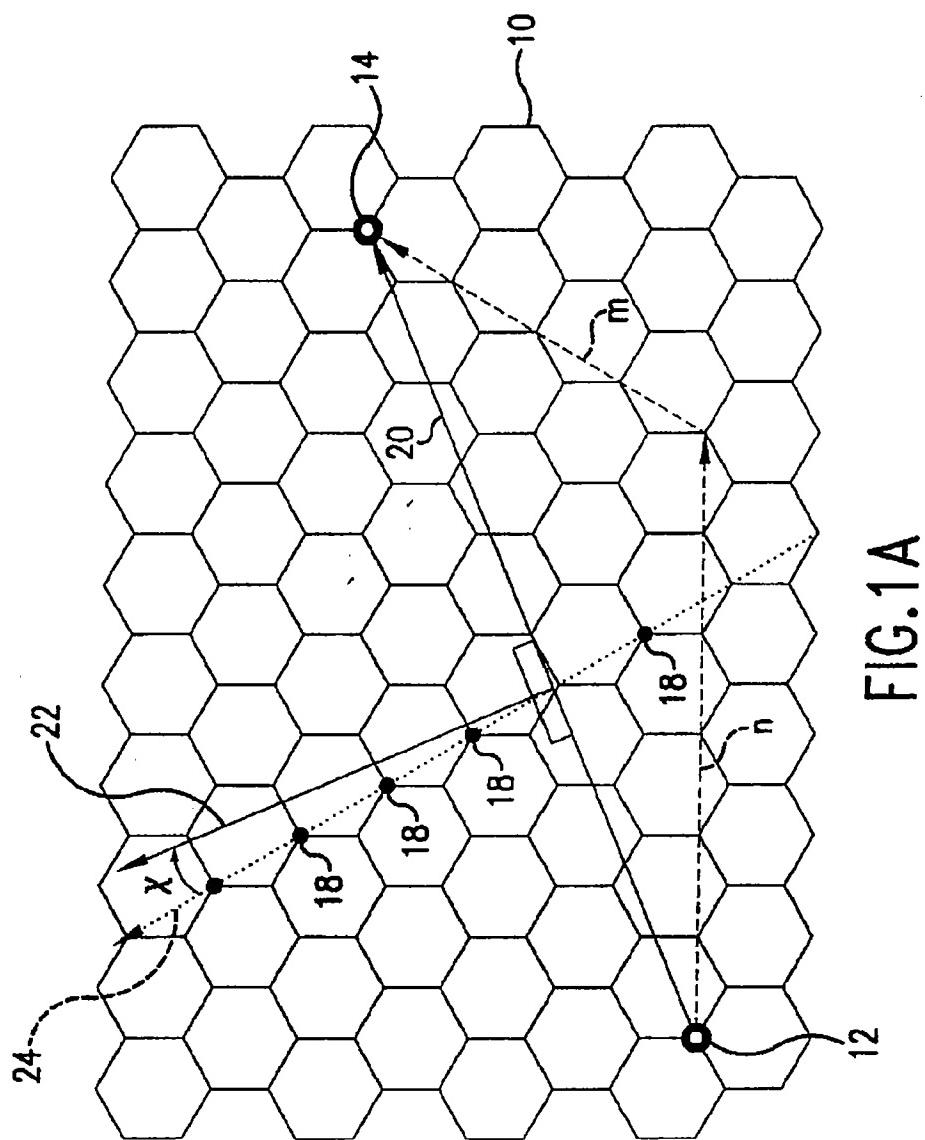


FIG.1A

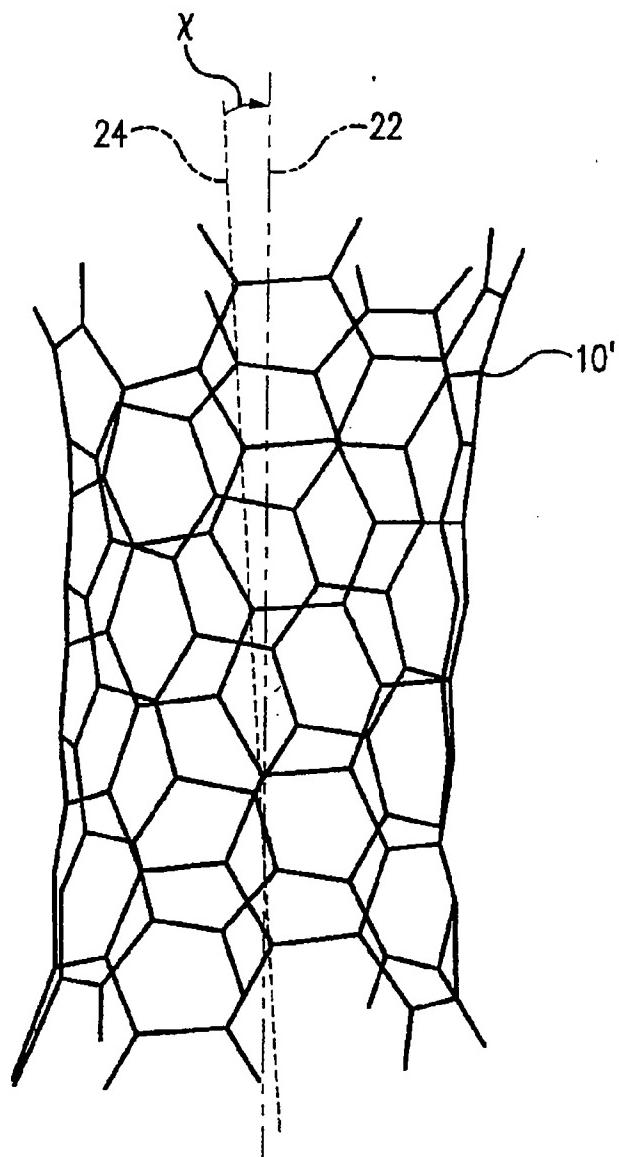


FIG.1B

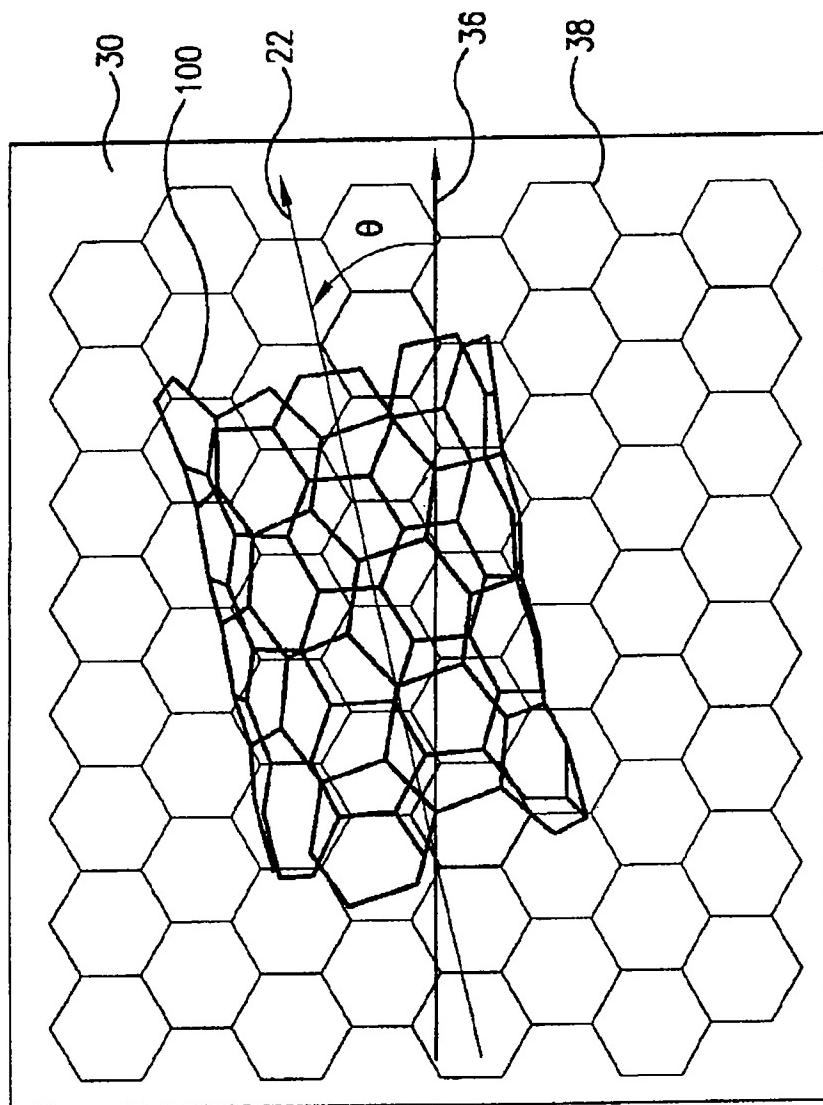


FIG.2

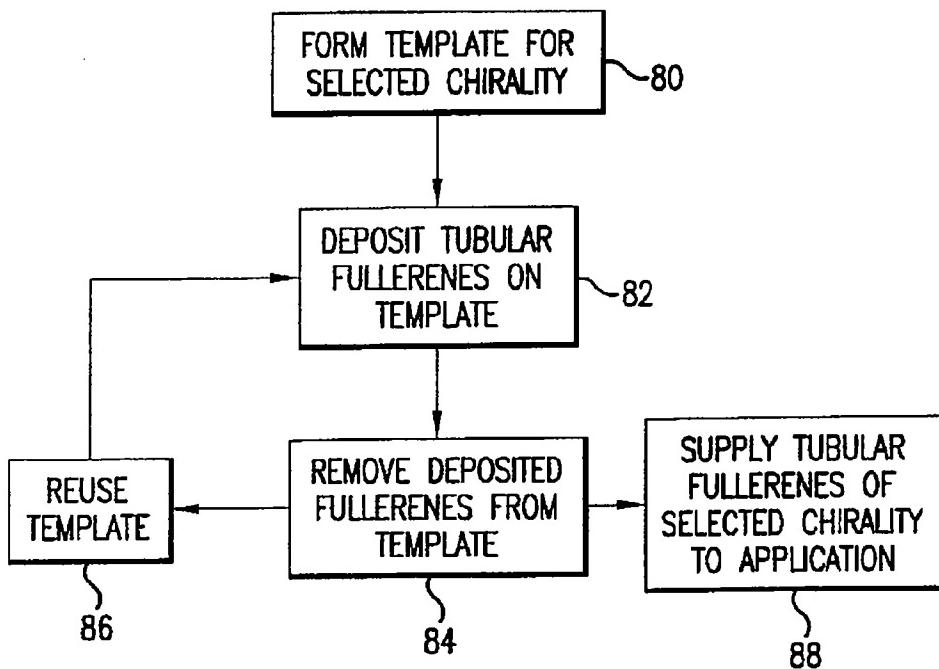


FIG.3A

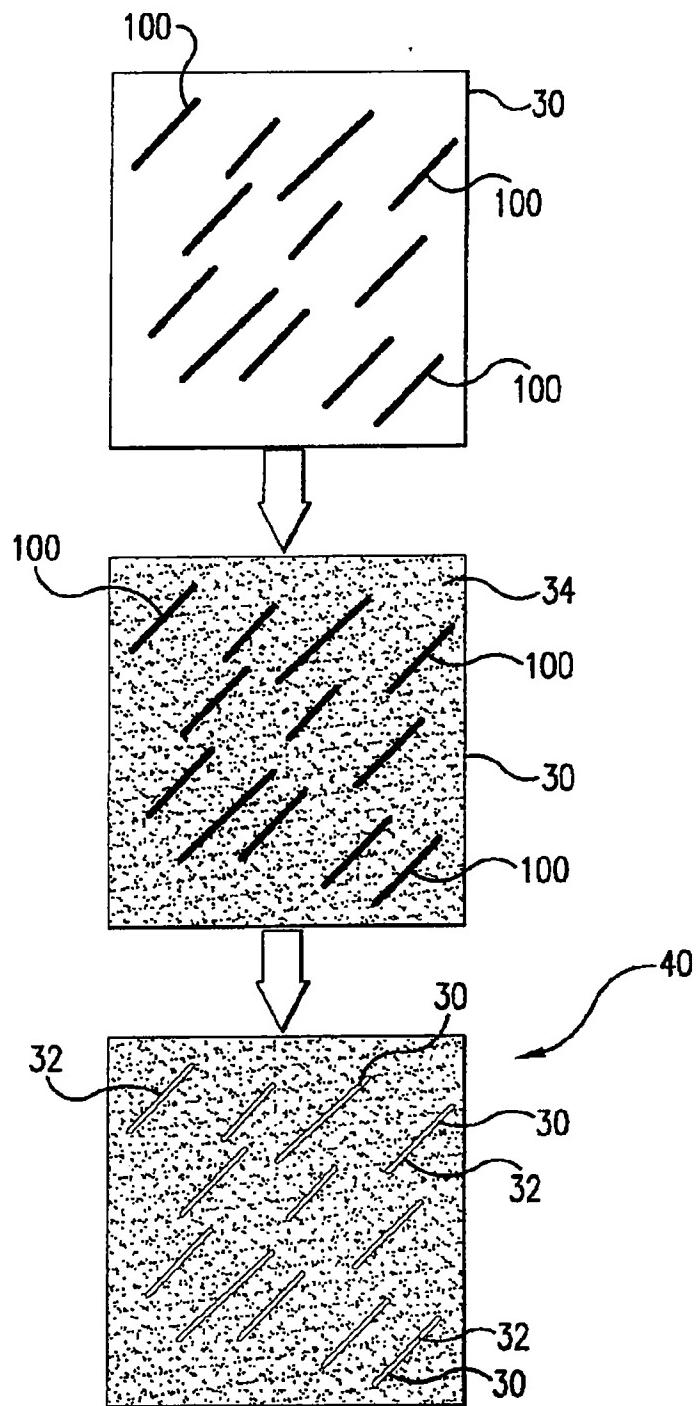


FIG.3B

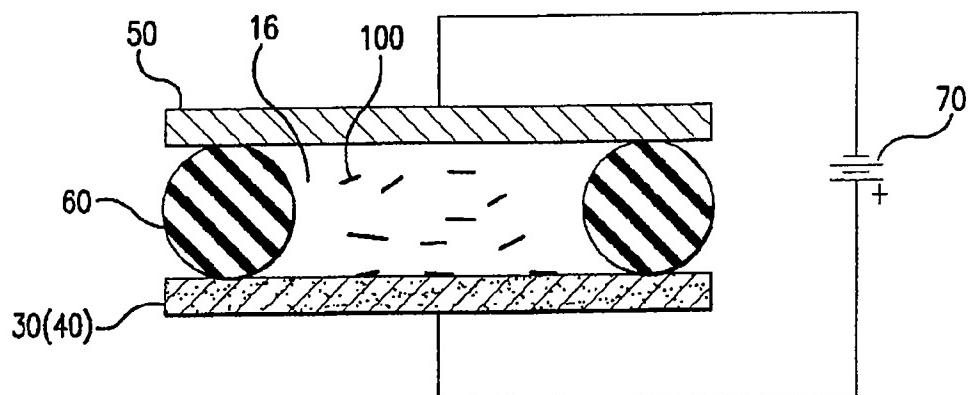


FIG.4

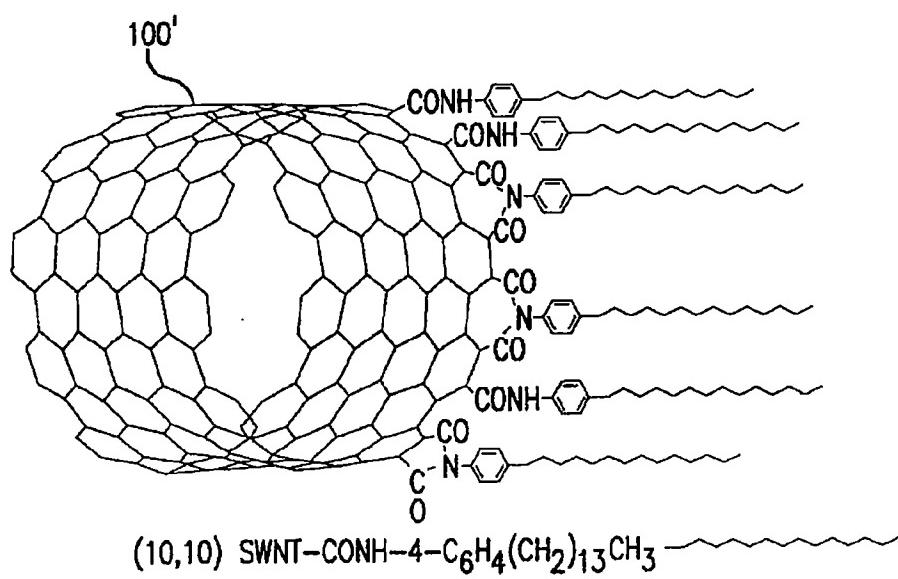


FIG.5

I Abstract

A method for bulk separation of single-walled tubular fullerenes (100)

based on chirality is provided wherein a first step is the formation of a template (40) on a crystalline substrate (30). The template (40) has a plurality of openings (32) which are oriented to energetically favor adsorption of a respective plurality of single-walled fullerenes (100) having a tubular contour and a selected chirality. Next, the template (40) is exposed to a suspension (16) of single-walled tubular fullerenes (100) of random chiralities for adsorption of single-walled tubular fullerenes (100) of the selected chirality into the openings (32) of template (40). Then, the template (40) is removed from exposure to the suspension (16) and the adsorbed single-walled tubular fullerenes (100) of the selected chirality are removed from the template (40). The template (40) may then be reused to adsorb further tubular fullerenes (100) of the selected chirality from a suspension (16) of tubular fullerenes (100) of random chiralities.

2 Representative Drawing

Fig. 3A

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成17年4月7日(2005.4.7)

【公開番号】特開2003-128406(P2003-128406A)

【公開日】平成15年5月8日(2003.5.8)

【出願番号】特願2002-223350(P2002-223350)

【国際特許分類第7版】

C 01 B 31/02

C 30 B 29/66

【F I】

C 01 B 31/02 101 F

C 30 B 29/66

【手続補正書】

【提出日】平成16年5月26日(2004.5.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

キラリティーに基づく単壁管状フラーレンのバルク分離方法であって、

a. 管状の輪郭および選択されたキラリティーを有する複数のそれぞれの単壁フラーレンをエネルギー学的に容易に吸着するように配向された複数の開口を有するテンプレートを結晶性基板上に形成する段階と、

b. 前記テンプレートを、ランダムなキラリティーの単壁管状フラーレンの懸濁液に暴露して、前記選択されたキラリティーの単壁管状フラーレンを前記テンプレートの前記開口の中に吸着させる段階と、

c. 前記懸濁液から前記テンプレートを取り出す段階と、

d. 前記選択されたキラリティーの前記吸着させた単壁管状フラーレンを前記テンプレートから取り出す段階

を含む方法。

【請求項2】

テンプレートを形成する前記段階が、

a. 所定の格子構造を有する前記結晶性基板を用意する段階と、

b. 前記選択されたキラリティーの複数の単壁管状フラーレンを前記基板上に付着させる段階

を含み、

付着させた前記単壁管状フラーレンの格子構造が、前記結晶性基板の前記所定の格子構造と整列した関係にあり、

さらに、

c. それぞれの前記単壁管状フラーレンの周囲の前記結晶性基板の領域を、前記選択されたキラリティーの前記単壁管状フラーレンに対する親和力よりも前記結晶性基板に対する親和力のほうが大きい組成物でコーティングする段階と、

d. 段階cの前記組成物を乱すことなく、前記単壁管状フラーレンを前記基板から取り出す段階

を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

結晶性基板を用意する前記段階が、グラファイトから形成された基板を用意する段階を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記コーティングする段階が、前記選択されたキラリティーの前記付着させた複数の単壁管状フラーレンの周囲の前記基板上に、ヌクレオチド塩基分子の単分子層を付着させる段階を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

複数の単壁管状フラーレンを付着させる前記段階が、複数の単壁カーボン・ナノチューブを付着させる段階を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

複数の単壁カーボン・ナノチューブを付着させる前記段階が、単壁カーボン・ナノチューブを官能基化してその溶解性を向上させる段階を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記単壁カーボン・ナノチューブを官能基化する前記段階が、前記単壁カーボン・ナノチューブを末端官能基化する段階を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記吸着させた単壁管状フラーレンを取り出す前記段階が、コーティングされた前記結晶性基板を溶媒溶液に暴露する段階を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 9】

前記吸着させた単壁管状フラーレンを溶媒溶液中で取り出す前記段階が、エーテル、ジクロロメタン、およびトリクロロメタンから成るグループから選択された有機溶媒を用意する段階を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記コーティングする段階が、アデニン、グアニン、チミン、ウラシルまたはキサンチンから成るグループから選択された組成物を前記結晶性基板上に付着させる段階を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 11】

複数の単壁管状フラーレンを付着させる前記段階が、前記単壁管状フラーレンを電着させる段階を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 12】

前記吸着させた単壁管状フラーレンを取り出す前記段階が、
前記テンプレートを溶媒溶液に暴露して、吸着させた前記単壁管状フラーレンを前記テンプレートから取り出す段階と、
前記選択されたキラリティーの前記単壁管状フラーレンを前記溶媒溶液から回収する段階を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記テンプレートを暴露する前記段階が、複数の単壁カーボン・ナノチューブから成る懸濁液を用意する段階を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記テンプレートを暴露する前記段階が、前記テンプレート上に前記単壁カーボン・ナノチューブを電着させる段階を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

段階 b から d を選択された回数だけ繰り返して、所定の量の前記選択されたキラリティーの単壁管状フラーレンを蓄積する段階をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

キラリティーに基づく単壁管状フラーレンのバルク分離方法であって、
a. 所定の格子構造を有する結晶性基板を用意する段階と、
b. 選択されたキラリティーの複数の単壁管状フラーレンを前記基板上に付着させる段階を含み、
前記付着させた単壁管状フラーレンの格子構造が、前記結晶性基板の前記所定の格子構造

と整列した関係にあり、

さらに、

- c. 前記結晶性基板上の前記選択されたキラリティーのそれぞれの前記単壁管状フラーレンの周囲に分子層を付着させる段階と、
- d. 前記分子層を実質的に乱すことなく前記結晶性基板から前記単壁管状フラーレンを取り出してテンプレートを形成する段階と、
- e. 前記テンプレートを、ランダムなキラリティーの単壁管状フラーレンの懸濁液に暴露して、前記選択されたキラリティーの単壁管状フラーレンを前記テンプレート上に吸着させる段階と、
- f. 前記懸濁液から前記テンプレートを取り出す段階と、
- g. 前記テンプレートを溶媒溶液に暴露して、吸着させた前記単壁管状フラーレンを前記テンプレートから取り出す段階と、
- h. 前記選択されたキラリティーの前記単壁管状フラーレンを前記溶媒溶液から回収する段階

を含む方法。

【請求項 17】

前記テンプレートを再使用して、段階 e から h を選択された回数だけ繰り返し、所定の量の前記選択されたキラリティーの単壁管状フラーレンを蓄積する段階をさらに含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

結晶性基板を用意する前記段階が、高度に配向したパイロリティック・グラファイトから形成された基板を用意する段階を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

分子層を付着させる前記段階が、アデニン、グアニン、チミン、ウラシルまたはキサンチンから成るグループから選択された組成物を前記結晶性基板上に付着させる段階を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

前記テンプレートを溶媒溶液に暴露する前記段階が、エーテル、ジクロロメタン、およびトリクロロメタンから成るグループから選択された有機溶媒を使用する段階を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 21】

キラリティーに基づく単壁管状カーボン・ナノチューブのバルク分離方法であって、

- a. 選択されたキラリティーを有する複数のそれぞれの単壁カーボン・ナノチューブをエネルギー学的に容易に吸着するように配向された複数の開口を有するテンプレートを、高度に配向したパイロリティック・グラファイト基板上に形成する段階と、
- b. 前記テンプレートを、ランダムなキラリティーの単壁管状カーボン・ナノチューブの懸濁液に暴露して、前記選択されたキラリティーの単壁管状カーボン・ナノチューブを前記テンプレートの前記開口の中に吸着させる段階と、
- c. 前記懸濁液から前記テンプレートを取り出す段階と、
- d. 吸着させた前記選択されたキラリティーの前記単壁管状カーボン・ナノチューブを前記テンプレートから取り出す段階

を含む方法。

【請求項 22】

テンプレートを形成する前記段階が、

- a. 前記高度に配向したパイロリティック・グラファイト基板を用意する段階と、
 - b. 前記選択されたキラリティーの複数の単壁管状カーボン・ナノチューブを、前記高度に配向したパイロリティック・グラファイト基板上に付着させる段階
- を含み、

前記付着させた単壁管状カーボン・ナノチューブの格子構造が、前記高度に配向したパイロリティック・グラファイト基板の前記所定の格子構造と整列した関係にあり、

さらに、

- c. それぞれの前記単壁管状カーボン・ナノチューブの周囲の前記高度に配向したパイロリティック・グラファイト基板の領域を、前記選択されたキラリティーの前記単壁管状カーボン・ナノチューブに対する親和力よりも前記高度に配向したパイロリティック・グラファイト基板に対する親和力のほうが大きい組成物でコーティングする段階と、
- d. 前記高度に配向したパイロリティック・グラファイト基板から前記単壁管状カーボン・ナノチューブを取り出す段階を含む、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

キラリティーに基づく単壁管状フラーレンのバルク分離方法であって、

- a. 所定の格子構造を有する結晶性基板を用意する段階と、
- b. 所定のキラリティーの単壁管状フラーレンを前記基板に保持し、前記基板の前記格子構造の 1 つの軸に対して所定の角度をもって、前記基板上に複数の単壁管状フラーレンを記録する段階と、
- c. 前記基板に保持されている前記単壁管状フラーレンを該基板から取り出す段階とを含む方法。

【請求項 2 4】

記録する前記段階が、各縦軸が前記所定の角度の方向を向いている前記複数の単壁管状フラーレンを付着させる段階を含む、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記単壁管状フラーレンを取り出す前記段階の前に、前記単壁管状フラーレンの周囲の前記基板の領域を、前記所定のキラリティーの前記単壁管状フラーレンに対する親和力よりも前記基板に対する親和力のほうが大きい組成物でコーティングする段階を有する、請求項 2 3 に記載の方法。